

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

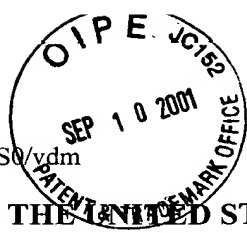
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

#4



RECEIVED  
SEP 13 2001  
TECHNOLOGY CENTER 2800

Docket No. 209435US0/vdm

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiyuki TAMURA, et al.  
SERIAL NO: 09/874,058  
FILED: June 6, 2001  
FOR: TEMPERATURE INDICATING MATERIAL

GAU: 2859  
EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-168374	June 6, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

WILLIAM E. BEAUMONT  
REGISTRATION NUMBER 30,996

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN:10/98)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09/874/058

US/P01SK0402

F-1111

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-168374

出 願 人

Applicant(s):

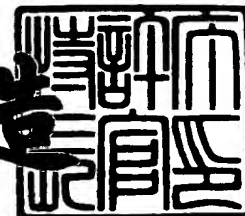
東芝テック株式会社

RECEIVED  
SEP 13 2001  
TECHNOLOGY CENTER 2800

2001年 5月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3045710

【書類名】 特許願

【整理番号】 B0030071

【提出日】 平成12年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 G01K 3/00

【発明の名称】 示温材料

【請求項の数】 25

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市南町 6 番 7 8 号 東芝テック株式会社技術  
研究所内

【氏名】 日吉 隆之

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市南町 6 番 7 8 号 東芝テック株式会社技術  
研究所内

【氏名】 田村 敏行

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市南町 6 番 7 8 号 東芝テック株式会社技術  
研究所内

【氏名】 畠中 雄一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003562

【氏名又は名称】 東芝テック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101177

【弁理士】

【氏名又は名称】 柏木 慎史

【電話番号】 03(5333)4133

【選任した代理人】

【識別番号】 100072110

【弁理士】

【氏名又は名称】 柏木 明

【電話番号】 03(5333)4133

【選任した代理人】

【識別番号】 100102130

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 尚人

【電話番号】 03(5333)4133

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710234

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 示温材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、電子供与性化合物と、電子受容性化合物と、組成系の一部または全部の可逆的な結晶質－非晶質転移または 2 つの相分離状態もしくは相分離状態－非相分離状態の変化を発現させる可逆材と、示温特性制御材とを含有し、

前記示温特性制御剤は、室温で固体であり、電子受容性化合物または可逆材もしくは前記電子受容性化合物および前記可逆材に対して少なくとも前記示温特性制御剤の一部が相溶し、その結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態の変化により前記組成系の結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態速度を変化させ、相分離後に前記電子供与性化合物と前記電子受容性化合物との相互作用を阻害しないことを特徴とする示温材料。

【請求項 2】 少なくとも、電子供与性化合物と、電子受容性化合物と、組成系の一部または全部の可逆的な結晶質－非晶質転移または 2 つの相分離状態もしくは相分離状態－非相分離状態の変化を発現させる可逆材と、示温特性制御材とを含有し、

前記示温特性制御剤は、室温で固体であり、前記電子受容性化合物または前記可逆材もしくは前記電子受容性化合物および前記可逆材に対して少なくとも前記示温特性制御剤の一部が相溶し、その結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態の変化により組成系の前記結晶質－非晶質転移または前記相分離状態－非相分離状態速度を変化させ、加熱急冷による組成系の初期化後における温度と時間とに応じた前記組成系の相分離が完了した状態での前記電子供与性化合物と前記電子受容性化合物との相互作用と初期化以前の前記電子供与性化合物と前記電子受容性化合物との相互作用との比率が前記示温特性制御剤を含有しない示温材料の同種の比率と同等以上となることを特徴とする示温材料。

【請求項 3】 前記示温特性制御剤が芳香族アルコール類であって少なくとも 1 つのフェノール系水酸基を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の示温材料。

【請求項 4】 前記示温特性制御剤が p-ヒドロキシフェネチルアルコールであることを特徴とする請求項 3 記載の示温材料。

【請求項 5】 前記示温特性制御剤が 2-ヒドロキシベンジルアルコールであることを特徴とする請求項 3 記載の示温材料。

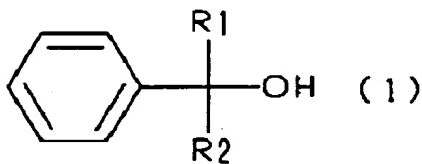
【請求項 6】 前記示温特性制御剤がバニリルアルコールであることを特徴とする請求項 3 記載の示温材料。

【請求項 7】 前記示温特性制御剤が芳香族アルコールであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の示温材料。

【請求項 8】 前記芳香族アルコールがピペロニルアルコールであることを特徴とする請求項 7 記載の示温材料。

【請求項 9】 前記芳香族アルコールが

【化 1】



R1、R2は、C、H、Oからなる任意の基

で表わされる骨格を持つ芳香族アルコールであることを特徴とする請求項 7 記載の示温材料。

【請求項 10】 前記芳香族アルコールがベンゾインであることを特徴とする請求項 9 記載の示温材料。

【請求項 11】 前記芳香族アルコールがベンズヒドロールであることを特徴とする請求項 9 記載の示温材料。

【請求項 12】 前記芳香族アルコールがトリフェニルメタノールであることを特徴とする請求項 9 記載の示温材料。

【請求項 13】 前記芳香族アルコールがベンジル酸メチルであることを特徴とする請求項 9 記載の示温材料。

【請求項 14】 前記芳香族アルコールが D L-マンデル酸ベンジルであることを特徴とする請求項 9 記載の示温材料。

【請求項 15】 前記示温特性制御剤が少なくとも 1 つのベンゾイル基を持

つ示温特性制御剤であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の示温材料。

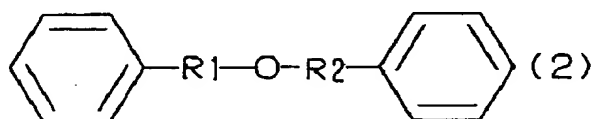
【請求項 1 6】 前記示温特性制御剤がベンジルであることを特徴とする請求項 1 5 記載の示温材料。

【請求項 1 7】 前記示温特性制御剤がベンゾインイソプロピルエーテルであることを特徴とする請求項 1 5 記載の示温材料。

【請求項 1 8】 前記示温特性制御剤がベンジルフェニルケトンであることを特徴とする請求項 1 5 記載の示温材料。

【請求項 1 9】 前記示温特性制御剤が 2 - ベンゾイル安息香酸メチルであることを特徴とする請求項 1 5 記載の示温材料。

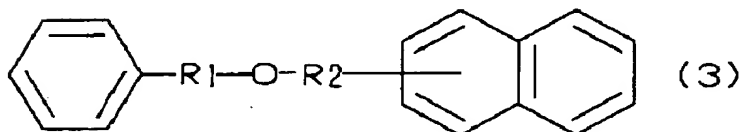
【請求項 2 0】 前記示温特性制御剤が  
【化 2】



R1、R2は、なし、またはメチレン基

または

【化 3】



R1、R2は、なし、またはメチレン基

で表わされる骨格を持つ芳香族エーテル化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の示温材料。

【請求項 2 1】 前記エーテル化合物がベンジル 2 - ナフチルエーテルであることを特徴とする請求項 2 0 記載の示温材料。

【請求項 2 2】 前記エーテル化合物が 1 - ベンジロキシ - 2 - メトキシ - 4 - (1 - プロペニル) ベンゼンであることを特徴とする請求項 2 0 記載の示温材料。

【請求項 2 3】 前記示温特性制御剤が溶融時に前記電子供与性化合物また



は前記電子受容性化合物もしくは前記電子供与性化合物および前記電子受容性化合物を溶解可能で、鎖中にベンゼン環を3つもつことを特徴とする請求項1または2記載の示温材料。

【請求項24】 前記示温特性制御剤が4-ベンジルビフェニルであることを特徴とする請求項23記載の示温材料。

【請求項25】 前記示温特性制御剤がm-ターフェニルであることを特徴とする請求項23記載の示温材料。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

### 【発明の属する技術分野】

本発明は、青果物や生鮮品等の温度管理に利用される温度管理部材に用いられ、温度に反応して変色する示温材料に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

従来、温度に反応して色が変化する示温材料としては、例えば、スピロピラン類、ピアントロンやジキサンチレン等の縮合芳香環の置換したエチレン誘導体などのサーモクロミック有機色素や $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ からなる金属錯塩結晶や電子供与性呈色化合物と電子受容性化合物と有極性有機化合物との組み合わせ等からなるものがある。このような示温材料を用いた温度管理用ラベル等の使用においては、温度により色が変化する様子を視覚で判断することが行われている。

## 【0003】

また、示温材料としては、大別すると可逆式と不可逆式とがあり、可逆式は温度が上下するとそれに応じて何回でも色が変わるタイプであり、不可逆式はある温度で色が変わると元に戻らないタイプである。

## 【0004】

可逆式の示温材料は、例えば、ビール等の飲み頃サインに使用されたり、視覚的に温度変化の注意を促したりする場合などに使用されている。

## 【0005】

これに対し、不可逆式の示温材料は、例えば、青果物や生鮮食料品の温度管理用として用いられている。そして、不可逆式の示温材料のうち、温度履歴が残る方式のものとしては、例えば特公昭 5 8 - 1 0 7 0 9 号公報等に記載されているような方式のもの、つまり、温度により粘性が変化するインク（例えば、オレイルアルコールに染料が溶けているインク）が浸透材中を浸透するようになっており、その浸透長さにより設定温度以上の温度にどのくらいの時間曝されたかを確認できる方式のものがある。また、不可逆式の示温材料としては、ラベル上に複数の層（インク層、セパレート層、多孔質層、表示層）を形成して温度管理をすることができるようにしたものがある。これらの層の内、セパレート層は温度管理を開始する際に除去する層であり、多孔質層はインク層のインクが表示層に達する浸透時間をコントロールする層である。ところが、これらのような方式の温度管理部材においては、いずれも低温不可逆性を実現するために（室温より設定温度が低い場合）、温度管理を開始しない時の保存方法およびその手段（セパレータ等）が必要であり、このため高価で複雑な構造をしており、任意の印刷パターンを採用することができないという不都合がある。また、温度管理を開始する時にセパレータ等を除去するという工程が必要であるので、取り扱いが面倒であるという不都合もある。

#### 【 0 0 0 6 】

このような不都合の改善を示唆する方法として、特開平 8 - 1 9 7 8 5 3 号公報に記載されているような方法、つまり、リライタブル系材料を用い、ガラス転移温度を設定温度にして、そのガラス転移温度を越えると分子の拡散速度が急激に変化するリライタブル系材料の特性を利用して警告を行うようにした方法がある。この方法は、呈色性化合物、顕色剤、結晶－非結晶転移または 2 つの相分離状態－非相分離状態間の変化を発現させる可逆材、さらに、呈色性化合物または顕色剤と可逆材との相分離速度を変化させる相分離制御剤を含有する示温材料を用い、これらの組成系のガラス転移温度を室温より低く設定することで、温度の上昇を組成系の結晶化に伴う着色状態の変化として記録するという方法である。このような方法では、サーマルプリンタ等を用いて組成系を加熱急冷（この場合の加熱急冷とはサーマルヘッド等による瞬時の熱印加をいう）して初期消色させ

、その後の温度上昇による着色状態の経時変化を利用して環境温度変化を示すようにしている。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した特開平 8 - 1 9 7 8 5 3 号公報に記載されたようなりライタブル系材料を利用する場合、消去濃度が完全でなく、低温でも徐々に発色が進行するために、温度変化に対応させて発色濃度に大きな差をつけることが出来ないという問題がある。

## 【 0 0 0 8 】

また、特開平 8 - 1 9 7 8 5 3 号公報に記載された相分離制御剤は、その融点近傍もしくはそれ以上の温度で組成系の発色速度を向上させるためのものであり、室温以下での設定温度では、相分離制御剤を含有しない呈色性化合物、顕色剤、可逆材の設定温度を変化させるものではないという問題もある。つまり、設定温度が室温以下の場合、設定温度近傍で発色速度を上げる（温度に対する感度を上げる）必要があるため、相分離制御剤の融点は室温以下でなければならず、このような相分離制御剤の組成系ではガラス転移温度が低くなりすぎて保存安定性に問題が生じてしまう。このため、特開平 8 - 1 9 7 8 5 3 号公報に記載された相分離制御剤は、室温以下で使用される温度管理部材には適さない。

## 【 0 0 0 9 】

また、融点が室温以下である物質は、室温では液体もしくは半固体（液体と固体の境界状態）であって、バインダ樹脂等に分散するには適さないという問題点もある。これに対し、呈色性化合物、顕色剤、可逆材、相分離制御剤を含有した組成系をマイクロカプセル等にすればバインダ樹脂等に分散することが可能となるが、この場合にはコストが高くなるといった問題点がある。

## 【 0 0 1 0 】

さらに、特開平 8 - 1 9 7 8 5 3 号公報に記載されたシクロドデカノール等の長直鎖を持たない脂環族アルコールは、相分離制御剤としては不適當とされている。これに対して、そのような脂環族アルコールは、示温特性制御剤としては消色時の特性が向上し、低温での発色を遅らせ、高温では発色の進行を速める作用

を有し、温度に対して敏感に作用する。しかしながら、相分離後、顕色剤との相互作用が大きく、呈色性化合物と顕色剤との相互作用を阻害するために、示温特性制御剤を用いない場合に比べて発色濃度が低下するという問題点もある。

## 【 0 0 1 1 】

この発明の目的は、室温以下の環境下でも各種の不都合を生じさせることなく温度管理機能を果たし得る示温材料を得ることである。

## 【 0 0 1 2 】

## 【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の示温部材の発明は、少なくとも、電子供与性化合物と、電子受容性化合物と、組成系の一部または全部の可逆的な結晶質－非晶質転移または 2 つの相分離状態もしくは相分離状態－非相分離状態の変化を発現させる可逆材と、示温特性制御材とを含有し、前記示温特性制御剤は、室温で固体であり、電子受容性化合物または可逆材もしくは前記電子受容性化合物および前記可逆材に対して少なくとも前記示温特性制御剤の一部が相溶し、その結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態の変化により前記組成系の結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態速度を変化させ、相分離後に前記電子供与性化合物と前記電子受容性化合物との相互作用を阻害しないことを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

請求項 2 記載の示温部材の発明は、少なくとも、電子供与性化合物と、電子受容性化合物と、組成系の一部または全部の可逆的な結晶質－非晶質転移または 2 つの相分離状態もしくは相分離状態－非相分離状態の変化を発現させる可逆材と、示温特性制御材とを含有し、前記示温特性制御剤は、室温で固体であり、前記電子受容性化合物または前記可逆材もしくは前記電子受容性化合物および前記可逆材に対して少なくとも前記示温特性制御剤の一部が相溶し、その結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態の変化により組成系の前記結晶質－非晶質転移または前記相分離状態－非相分離状態速度を変化させ、加熱急冷による組成系の初期化後における温度と時間とに応じた前記組成系の相分離が完了した状態での前記電子供与性化合物と前記電子受容性化合物との相互作用と初期化以前の前記電子供与性化合物と前記電子受容性化合物との相互作用との比率が前記示

温特性制御剤を含有しない示温材料の同種の比率と同等以上となることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 または 2 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が芳香族アルコール類であって少なくとも 1 つのフェノール系水酸基を有することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 4 記載の発明は、請求項 3 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が p - ヒドロキシフェネチルアルコールであることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

請求項 5 記載の発明は、請求項 3 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が 2 - ヒドロキシベンジルアルコールであることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

請求項 6 記載の発明は、請求項 3 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤がバニリルアルコールであることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

請求項 7 記載の発明は、請求項 1 または 2 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が芳香族アルコールであることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

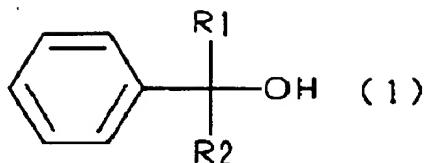
請求項 8 記載の発明は、請求項 7 記載の示温材料において、前記芳香族アルコールがピペロニルアルコールであることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

請求項 9 記載の発明は、請求項 7 記載の示温材料において、前記芳香族アルコールが

【 0 0 2 1 】

【化 4】



R1, R2は、C、H、Oからなる任意の基

【0 0 2 2】

で表わされる骨格を持つ芳香族アルコールであることを特徴とする。

【0 0 2 3】

請求項 1 0 記載の発明は、請求項 9 記載の示温材料において、前記芳香族アルコールがベンゾインであることを特徴とする。

【0 0 2 4】

請求項 1 1 記載の発明は、請求項 9 記載の示温材料において、前記芳香族アルコールがベンズヒドロールであることを特徴とする。

【0 0 2 5】

請求項 1 2 記載の発明は、請求項 9 記載の示温材料において、前記芳香族アルコールがトリフェニルメタノールであることを特徴とする。

【0 0 2 6】

請求項 1 3 記載の発明は、請求項 9 記載の示温材料において、前記芳香族アルコールがベンジル酸メチルであることを特徴とする。

【0 0 2 7】

請求項 1 4 記載の発明は、請求項 9 記載の示温材料において、前記芳香族アルコールがDL-マンデル酸ベンジルであることを特徴とする。

【0 0 2 8】

請求項 1 5 記載の発明は、請求項 1 または 2 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が少なくとも 1 つのベンゾイル基を持つ示温特性制御剤であることを特徴とする。

【0 0 2 9】

請求項 1 6 記載の発明は、請求項 1 5 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤がベンジルであることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

請求項 1 7 記載の発明は、請求項 1 5 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤がベンゾインイソプロピルエーテルであることを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

請求項 1 8 記載の発明は、請求項 1 5 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤がベンジルフェニルケトンであることを特徴とする。

【 0 0 3 2 】

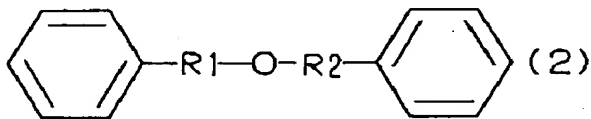
請求項 1 9 記載の発明は、請求項 1 5 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が 2 - ベンゾイル安息香酸メチルであることを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

請求項 2 0 記載の発明は、請求項 1 または 2 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が

【 0 0 3 4 】

【化 5】



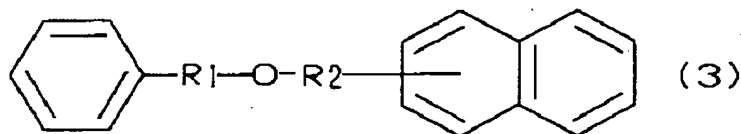
R1, R2は、なし、またはメチレン基

【 0 0 3 5 】

または

【 0 0 3 6 】

【化 6】



R1, R2は、なし、またはメチレン基

【 0 0 3 7 】

で表わされる骨格を持つ芳香族エーテル化合物であることを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

請求項 2 1 記載の発明は、請求項 2 0 記載の示温材料において、前記エーテル化合物がベンジル 2 - ナフチルエーテルであることを特徴とする。

【 0 0 3 9 】

請求項 2 2 記載の発明は、請求項 2 0 記載の示温材料において、前記エーテル化合物が 1 - ベンジロキシ - 2 - メトキシ - 4 - ( 1 - プロペニル ) ベンゼンであることを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

請求項 2 3 記載の発明は、請求項 1 または 2 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が溶融時に前記電子供与性化合物または前記電子受容性化合物もしくは前記電子供与性化合物および前記電子受容性化合物を溶解可能で、鎖中にベンゼン環を 3 つもつことを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

請求項 2 4 記載の発明は、請求項 2 3 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が 4 - ベンジルビフェニルであることを特徴とする。

【 0 0 4 2 】

請求項 2 5 記載の発明は、請求項 2 3 記載の示温材料において、前記示温特性制御剤が m - ターフェニルであることを特徴とする。

【 0 0 4 3 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図 1 に基づいて説明する。

【 0 0 4 4 】

本発明の示温材料は電子供与性化合物と電子受容性化合物と組成系の一部または全部の可逆的な結晶質 - 非晶質転移、または 2 つの相分離状態もしくは相分離状態 - 非相分離状態の変化を発現させる可逆材と、室温で固体であり、電子受容性化合物または可逆材もしくは電子受容性化合物および可逆材と少なくともその一部が相溶する示温特性制御剤であって、示温特性制御剤の結晶質 - 非晶質転移または相分離状態 - 非相分離状態により組成系の結晶質 - 非晶質転移または相分離状態 - 非相分離状態速度を変化させる示温特性制御剤で、相分離後、電子供与性化合物と電子受容性化合物の相互作用を阻害しない示温特性制御剤を含有させ



たものである。

【 0 0 4 5 】

まず、本実施の形態の示温材料の動作原理について概略的に説明する。本実施の形態の示温材料は、電子供与性化合物 A（以降ロイコ染料と称す）、電子受容性化合物 B（顕色剤と称す）、可逆材 C のリライタブルの基本系に、示温特性制御剤 D およびバインダー樹脂を加えたものからなる。

【 0 0 4 6 】

図 1 を参照しながら、この系の熱力学的可逆性を説明する。発色状態では顕色剤 B とロイコ染料 A の相互作用が強く、可逆材 C と示温特性制御剤 D とは単独の結晶状態で存在している。このような発色状態から示温材料をその融点  $T_m$  以上に加熱（①に示す）すると、示温材料は流動状態になり、顕色剤 B とロイコ染料 A とは相互作用を弱め、示温特性制御剤 D は、顕色剤 B または可逆材 C、もしくは、顕色剤 B および可逆材 C と少なくとも一部が相溶することから示温特性制御剤 D と顕色剤 B および可逆材 C との相互作用が強くなり、消色する。その状態から急冷する（②に示す）と、可逆材 C、顕色剤 B および示温特性制御剤 D の 3 成分間の相互作用を強めたまま、非晶質状態で固化し、消色状態が保持される。

【 0 0 4 7 】

上記の系は顕色剤 B、可逆材 C、示温特性制御剤 D の 3 成分間の相互作用が大きいので、示温特性制御剤 D を含有しない系に比べより消色が完全であり、加熱急冷後のガラス転移温度以下の低温領域においても発色の進行は極めて遅い（⑤）。これに対し、高温に暴露されると示温特性制御剤 D の結晶化温度、相分離温度および融点は可逆材 C に比べて低いため、比較的速く可逆材 C や顕色剤 B からの相互作用を失い（この状態を相分離という）結晶化する（③、④）。示温特性制御剤 D が結晶化すると顕色剤 B は可逆材 C から分離し易くなるので、発色の進行が速くなる。このように、本実施の形態の示温材料は、低温では発色の進行を遅らせ、高温では発色の進行を速める作用があり、温度に対して敏感にする作用を有している。また、示温特性制御剤 D の融点に関係なく、組成系の結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態間の変化の速度を変化させるので、室温付近の温度領域においても反応温度をより明確に設定が可能である。示温特

性制御剤Dは、室温では固体状態であるので、示温特性制御剤Dを含有した示温材料を室温付近の温度管理部材への適用する場合においても特別な技術を要せず、温度管理部材への適用を安価に行うことが出来る。

## 【 0 0 4 8 】

上記の系を利用した時の示温材料を温度管理部材に適用するには、発色状態にある示温材料をサーマルヘッドで加熱急冷により消去して初期化し、その初期化された部分が温度と時間との関数により発色することを利用する。

## 【 0 0 4 9 】

さらに詳細に説明する。まず本実施の形態に用いられる電子供与性化合物Aとしては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、クリスタルバイオレットカルピノール、マラカイトグリーンカルピノール、N-(2, 3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-ベンゾイルオーラミン、ローダミンBラクタム、N-アセチルオーラミン、N-フェニルオーラミン、2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3, 3-ジメチルインドリン、N-3, 3-トリメチルインドリノベンゾスピロピラン、8'-メトキシ-N-3, 3-トリメチルインドリノベンゾスピロピラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-ベンジルオキシフルオラン、1, 2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、3, 6-ジ-p-ートルイジノ-4, 5-ジメチルフルオラン-フェニルヒドラジド-γ-ラクタム、3-アミノ-5-メチルフルオラン等が例示される。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

## 【 0 0 5 0 】

本実施の形態の電子受容性化合物Bとしては、フェノール類、フェノール金属塩類、カルボン酸金属塩類、スルホン酸、スルホン酸塩、リン酸類、リン酸金属塩類、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステル金属塩類、亜リン酸類、亜リン酸金属塩類等の酸性化合物があげられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

## 【 0 0 5 1 】

本実施の形態の可逆材Cは、ステロイド骨格等の化合物があげられ、具体的に

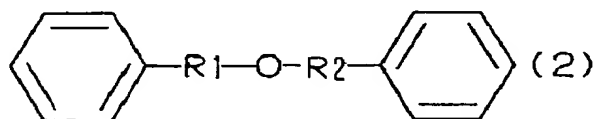
は、コレステロール、ステグマステロール、プレグネノロン、メチルアンドロステンジオール、エストラジオールベンゾエート、エピアンドロステン、ステノロン、 $\beta$ -シトステロール、プレグネノロンアセテート、 $\beta$ -コレスタロール等があげられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。

## 【0052】

本実施の形態の示温材料は、前記電子供与性化合物A、電子受容性化合物B、および可逆材Cに示温特性制御剤Dを混合したものである。示温特性制御材Dは、溶解したときに顕色剤Bまたはロイコ染料Aまたは可逆材Cの少なくとも一部と相溶し、消色状態をよりスムーズに進行させる役割を果たす。このような示温特性制御剤Dには、芳香族アルコール類であって少なくとも1つのフェノール系水酸基を有する化合物、芳香族アルコール類、少なくとも1つのベンゾイル基を持つ化合物、

## 【0053】

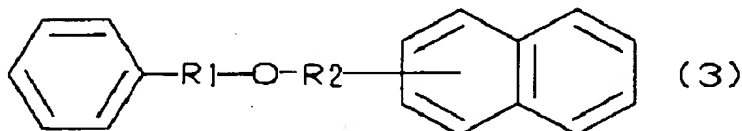
## 【化7】



R1、R2は、なし、またはメチレン基

## 【0054】

## 【化8】



R1、R2は、なし、またはメチレン基

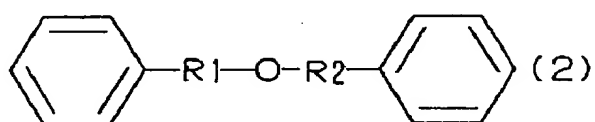
## 【0055】

で表される骨格を持つ芳香族エーテル化合物、また感熱紙で使用されている増感剤等が用いられる。より具体的には、芳香族アルコール類であって少なくとも1つのフェノール系水酸基を有する化合物はp-ヒドロキシフェネチルアルコール、2-ヒドロキシベンジルアルコール、バニリルアルコールであり、芳香族アル

コール類はピペロニルアルコール、ベンゾイン、ベンズヒドロール、トリフェニルメタノール、ベンジン酸メチル、DL-マンデル酸ベンジルであり、少なくとも1つのベンゾイル基を持つ化合物はベンジル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルフエニルケトン、2-ベンゾイル安息香酸メチルであり、

【0056】

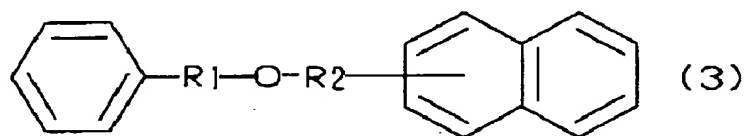
【化9】



R1, R2は、なし、またはメチレン基

【0057】

【化10】



R1, R2は、なし、またはメチレン基

【0058】

で表される骨格を持つ芳香族エーテル化合物はベンジル2-ナフチルエーテル、1-ベンジロキシ-2-メトキシ-4-(1-プロペニル)ベンゼンであり、増感剤は4-ベンジルビフェニル、m-ターフェニル、4-ベンゾインビフェニールに効果があることがわかった。

【0059】

次いで、示温材料の温度管理部材への利用方法としては、示温材料のマイクロカプセル化、バインダー樹脂等への分散等があげられる。例えば、バインダー樹脂としては、ポリエチレン類、塩素化ポリエチレン類、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸・無水マレイン酸共重合体等のエチレン共重合体、ポリブタジエン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン類、ポリイソブチレン類、ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリ酢酸ビニル類、

ポリビニルアルコール類、ポリビニルアセタール類、ポリビニルブチラール類、フッ素樹脂類、アクリル樹脂類、メタクリル樹脂類、アクリロニトリル共重合体類、ポリスチレン、ハロゲン化ポリスチレン、スチレンメタクリル酸共重合体類等のスチレン共重合体類、アセタール樹脂類、ナイロン 6 6 等のポリアミド類、ポリカーボネート類、セルロース系樹脂類、フェノール樹脂類、ユリア樹脂類、エポキシ樹脂類、ポリウレタン樹脂類、ジアリールフタレート樹脂類、シリコーン樹脂類、ポリイミドアミド類、ポリエーテルスルホン類、ポリメチルペンテン類、ポリエーテルイミド類、ポリビニルカルバゾール類、非晶質系ポリオレフィン等の樹脂があげられる。これらは 1 種または 2 種以上を混合して用いることができる。そして、例えば、それらのバインダー樹脂に、本実施の形態の発明の示温材料を分散させ温度管理部材とした場合、サーマルヘッド等の加熱手段により示温材料の融点以上になるように熱エネルギーを印加して加熱急冷する。これにより、電子供与性化合物 A と電子受容性化合物 B とが分離した状態で固定化することで示温材料が初期化されて透明状態となる。示温材料における初期化された部分は、その後に曝された温度と経過時間とに応じて電子供与性化合物 A と電子受容性化合物 B との相互作用の状態が変化するため、発色の度合いが変化する。そこで、このような現象を利用して温度管理を行なうことが可能となる。

## 【 0 0 6 0 】

## 【実施例】

本出願の発明者等は、上述したような示温材料をバインダー樹脂：スチレンメタクリル酸共重合体：メタクリル酸 1 0 % ( 5 重量部 ) に分散し、図 2 のような温度管理部材 1 を作製して実験をした。

## 【 0 0 6 1 】

温度管理部材 1 の作製方法は次の通りである。まず、バインダー樹脂をトルエンとシクロヘキサノン混合溶媒 ( 4 : 1 ) に完全に溶解した後、この樹脂溶液にロイコ染料 A、顕色剤 B、可逆材 C、示温特性制御剤 D を入れ、さらに  $\Phi$  3 mm 程度のガラスビーズを液面と同程度入れペイントシェーカーで約 1 時間攪拌して塗工液を得る。得られた塗工液をバーコータで  $38\ \mu\text{m}$  厚の PET 7 上に塗布後、溶媒を蒸発させ乾燥後の膜厚  $15\ \mu\text{m}$  の示温材料 4 を得る。そして、基材とな

る白色PET2上に、熱拡散防止層3とPET7上に形成された示温部材4とを順次貼付する。さらに、サーマルヘッドを用いて消去を行なうため、保護層としてスティッキング防止層6が付加されたポリエチレンナフタレート5で示温部材4を覆うようにして温度管理部材1を作成した。

## 【0062】

以下、多くの温度管理部材1の実施例やそれらの実施例に対する比較例について言及するが、いずれの実施例および比較例の温度管理部材1も、基本的には類似の構造を備えていることから、その都度構造を説明することは避ける。但し、例えば示温部材4の作成方法が異なる実施例では、その都度その作成方法を説明する。

## 【0063】

そして、実験では、温度管理部材1中の示温材料4を京セラ製サーマルヘッド（発熱抵抗体の抵抗値：1.1k $\Omega$ 、ドット密度：200dpi）を使用し、印加電圧18V、パルス幅3.5msecで加熱初期化（消去）した。以下の本明細書記載の実施例および比較例の実験、評価は、すべてこの条件で示温材料4の初期化を行なった上での実験、評価である。その後、10℃、20℃、30℃の環境温度下に温度管理部材1を置いた場合の初期化部分の濃度を測定した。濃度の測定は、分光測色濃度計（X-Rite 938）で行った。

## 【0064】

## ＜実施例1＞

ロイコ染料	: GN-2（山本化成社製）	..... 1重量部
顔色剤	: 没食子酸プロピル	..... 1重量部
可逆材	: プレグネノロン	..... 10重量部
示温特性制御剤	: p-ヒドロキシフェネチルアルコール	..... 1重量部

上記示温材料をバインダ樹脂：スチレンメタクリル酸共重合体：メタクリル酸10%（5重量部）に分散し、図2のような温度管理部材1を作製した。

## 【0065】

図3は、消去後、この温度管理部材1を10℃、20℃、30℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。濃度測定は、X

—L i t e 社のモデル 9 3 8 を使用しシアン濃度で測定した。この結果、消去部分の消去が行なわれ、1 0℃の環境温度では緩やかに発色進行し、2 0℃、3 0℃では1 0℃に比べかなりの速度で発色が進行することが確認された。

## 【0 0 6 6】

## ＜実施例 2＞

ロイコ染料	: B l u e 6 3 (山本化成社製)	..... 1 重量部
顕色剤	: 没食子酸プロピル	..... 1 重量部
可逆材	: プレグネノロン	..... 1 0 重量部
示温特性制御剤	: p - ヒドロキシフェネチルアルコール	..... 1 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日精化社製：5 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

## 【0 0 6 7】

示温部材 4 の作製方法は次の通りである。バインダー樹脂をメチルエチルケトンとトルエン混合溶媒 (7 : 5) に完全に溶解した後、この樹脂溶液にロイコ染料 A、顕色剤 B、可逆材 C、示温特性制御剤 D を入れ、さらに Φ 3 m m 程度のガラスビーズを液面と同程度入れペイントシェーカーで約 1 時間攪拌して塗工液を得る。得られた塗工液をバーコータで P E T 3 8 μ m 上に塗布後、約 7 0℃で溶媒を蒸発させ乾燥後の膜厚 1 5 μ m の示温部材を得る。

## 【0 0 6 8】

図 4 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0℃、2 0℃、3 0℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。この結果、消去部分の消去が行なわれ、1 0℃の環境温度では消色状態が保持され、2 0℃、3 0℃では温度により異なる速度で発色が進行することが確認された。

## 【0 0 6 9】

## ＜実施例 3＞

ロイコ染料	: B l u e 6 3 (山本化成社製)	..... 1 重量部
顕色剤	: 没食子酸プロピル	..... 1 重量部
可逆材	: プレグネノロン	..... 1 0 重量部

示温特性制御剤 : 2-ヒドロキシベンジルアルコール…………… 3 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂: ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日精化社製 : 5 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

#### 【0070】

図 5 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0℃、2 0℃、3 0℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。この結果、1 0℃の環境温度では約 5 時間後までは消色状態が保持され、その後、緩やかに発色進行し、2 0℃、3 0℃の環境温度では、1 0℃の場合に比べてかなりの速度で発色が進行することが確認された。

#### 【0071】

##### <実施例 4>

ロイコ染料 : B l u e 6 3 (山本化成社製) …………… 1 重量部

顕色剤 : 没食子酸プロピル…………… 1 重量部

可逆材 : プレグネノロン…………… 1 0 重量部

示温特性制御剤 : バニリルアルコール…………… 1 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂: ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日精化社製 : 5 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

#### 【0072】

図 6 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0℃、2 0℃、3 0℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。この結果、1 0℃の環境温度では消色状態が保持され、2 0℃、3 0℃では、温度に依存して異なる速度で発色が進行することが確認された。

#### 【0073】

##### <実施例 5>

ロイコ染料 A : G N - 2 (山本化成社製) …………… 1 重量部

顕色剤 B : 没食子酸プロピル …………… 1 重量部

可逆材 C : プレグネノロン …………… 1 0 重量部



示温特性制御剤 D : ピペロニルアルコール …… 3 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：スチレンメタクリル酸共重合体：メタクリル酸 1 0 % ( 5 重量部 ) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

【 0 0 7 4 】

図 7 は、その温度管理部材を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。この結果、1 0 ℃では徐々に発色し、2 0、3 0 ℃と温度が上がるにつれて発色速度が速くなった。

【 0 0 7 5 】

< 実施例 6 >

ロイコ染料 A : G N - 2 ( 山本化成社製 ) …… 1 重量部

顕色剤 B : 没食子酸プロピル …… 1 重量部

可逆材 C : プレグネノロン …… 1 0 重量部

示温特性制御剤 D : ベンゾイン …… 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：スチレンメタクリル酸共重合体：メタクリル酸 1 0 % ( 4 重量部 ) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

【 0 0 7 6 】

図 8 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0 ℃では発色はほとんど進行せず、2 0 ℃で徐々に発色は進行し、3 0 ℃では発色速度はかなり速かった。

【 0 0 7 7 】

< 実施例 7 >

ロイコ染料 A : B l u e 6 3 ( 山本化成社製 ) …… 1 重量部

顕色剤 B : ビスフェノール S …… 1 重量部

可逆材 C : プログネノロン …… 1 0 重量部

示温特性制御剤 D : ベンズヒドロール …… 5 重量部

この示温材料 4 をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 ( 大日精化社

製：5重量部）に分散し、実施例5と同様に図2に示すような温度管理部材1を作製した。

## 【0078】

図9は、消去後、その温度管理部材1を10℃、20℃、30℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。10℃で発色は徐々に進行し、20、30℃では発色速度はかなり速かった。

## 【0079】

## &lt;実施例8&gt;

ロイコ染料A	: Blue 63 (山本化成社製)	..... 1重量部
顕色剤B	: 没食子酸プロピル	..... 1重量部
可逆材C	: プレグネノロン	..... 10重量部
示温特性制御剤D	: トリフェニルメタノール	..... 5重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂5022（大日本精化社製：5重量部）に分散し、実施例1と同様に図2のような温度管理部材1を作製した。

## 【0080】

図10は、消去後、その温度管理部材1を10℃、20℃、30℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。10℃ではほとんど発色は進行せず、20℃で発色は徐々に進行し、30℃では発色速度はかなり速かった。

## 【0081】

## &lt;実施例9&gt;

ロイコ染料A	: Blue 63 (山本化成社製)	..... 1重量部
顕色剤B	: ビスフェノールS	..... 1重量部
可逆材C	: プレグネノロン	..... 10重量部
示温特性制御剤D	: ベンジル酸メチル	..... 5重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂5022（大日本精化社製：5重量部）に分散し、実施例1と同様に図2のような温度管理部材1を作製した。

## 【 0 0 8 2 】

図 1 1 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0 ℃では発色はほとんど進行せず、2 0、3 0 ℃では発色速度はかなり速かった。

## 【 0 0 8 3 】

## &lt; 実施例 1 0 &gt;

ロイコ染料 A	: Blue 6 3 (山本化成社製)	..... 1 重量部
顕色剤 B	: ビスフェノール S	..... 1 重量部
可逆材 C	: プレグネノロン	..... 1 0 重量部
示温特性制御剤 D	: DL-マンデル酸ベンジル	..... 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂: ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日本精化社製: 5 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

## 【 0 0 8 4 】

図 1 2 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0、2 0、3 0 ℃とも発色速度はかなり速かった。

## 【 0 0 8 5 】

## &lt; 実施例 1 1 &gt;

ロイコ染料 A	: GN-2 (山本化成社製)	..... 1 重量部
顕色剤 B	: 没食子酸プロピル	..... 1 重量部
可逆材 C	: プレグネノロン	..... 1 0 重量部
示温特性制御剤 D	: ベンジル	..... 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂: スチレンメタクリル酸共重合体: メタクリル酸 1 0 % (4 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

## 【 0 0 8 6 】

図 1 3 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0 ℃では発

色は徐々に進行し、20、30℃では発色速度がかなり速かった。

## 【0087】

## ＜実施例12＞

ロイコ染料A	: GN-2 (山本化成社製)	..... 1 重量部
顕色剤B	: 没食子酸プロピル	..... 1 重量部
可逆材C	: プレグネノロン	..... 10 重量部
示温特性制御剤D	: ベンゾインイソプロピルエーテル	..... 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：スチレンメタクリル酸共重合体：メタクリル酸10%（4重量部）に分散し、実施例1と同様に図2のような温度管理部材1を作製した。

## 【0088】

図14は、消去後、その温度管理部材1を10℃、20℃、30℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。10℃で緩やかに発色は進行し、20、30℃では発色速度はかなり速かった。

## 【0089】

## ＜実施例13＞

ロイコ染料A	: Blue 63 (山本化成社製)	..... 1 重量部
顕色剤B	: ビスフェノールS	..... 1 重量部
可逆材C	: プレグネノロン	..... 10 重量部
示温特性制御剤D	: ベンジルフェニルケトン	..... 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂5022（大日本精化社製：5重量部）に分散し、実施例1と同様に図2のような温度管理部材1を作製した。

## 【0090】

図15は、消去後、その温度管理部材1を10℃、20℃、30℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。10℃では2時間後から急激に発色を開始し、20、30℃では発色速度はかなり速かった。

## 【0091】

## ＜実施例14＞

ロイコ染料 A	: B l u e 6 3 (山本化成社製)	…… 1 重量部
顕色剤 B	: ビスフェノール S	……… 1 重量部
可逆材 C	: プレグネノロン	……… 1 0 重量部
示温特性制御剤 D	: 2 - ベンゾイル安息香酸メチル	……… 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日本精化社製：5 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

## 【 0 0 9 2 】

図 1 6 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0 ℃で緩やかに発色は進行し、2 0、3 0 ℃では発色速度はかなり速かった。

## 【 0 0 9 3 】

## &lt; 実施例 1 5 &gt;

ロイコ染料 A	: B l u e 6 3 (山本化成社製)	……… 1 重量部
顕色剤 B	: ビスフェノール S	……… 1 重量部
可逆材 C	: プレグネノロン	……… 1 0 重量部
示温特性制御剤 D	: ベンジル 2 - ナフチルエーテル	……… 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日本精化社製：5 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

## 【 0 0 9 4 】

図 1 7 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0 ℃では発色はほとんど進行せず、2 0、3 0 ℃では発色速度がかなり速かった。

## 【 0 0 9 5 】

## &lt; 実施例 1 6 &gt;

ロイコ染料 A	: B l u e 6 3 (山本化成社製)	…… 1 重量部
顕色剤 B	: ビスフェノール S	……… 1 重量部
可逆材 C	: プレグネノロン	……… 1 0 重量部

示温特性制御剤D : 1-ベンジロキシ-2-メトキシ-4-(1-プロペニ  
ル)ベンゼン…………… 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2（大日本精化社  
製：5 重量部）に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製  
した。

【0 0 9 6】

図 1 8 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0℃、2 0℃、3 0℃の環境下に  
放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0℃では発  
色はほとんど進行せず、2 0、3 0℃では発色速度がかなり速かった。

【0 0 9 7】

<実施例 1 7>

ロイコ染料 A : B l u e 6 3 （山本化成社製）… 1 重量部  
顕色剤 B : 没食子酸プロピル …………… 1 重量部  
可逆材 C : プレグネノロン …………… 1 0 重量部  
示温特性制御剤 D : 4-ベンジルビフェニル …………… 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2（大日本精化社  
製：5 重量部）に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製  
した。

【0 0 9 8】

図 1 9 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0℃、2 0℃、3 0℃の環境下に  
放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。

【0 0 9 9】

2 0℃、3 0℃では直ちに発色が進行し、1 0℃では徐々に発色が進行した。  
なお、0℃ではほとんど発色の進行は見られなかった（0℃と 1 0℃との間に感  
度を持つ示温材料であった）。

【0 1 0 0】

<実施例 1 8>

ロイコ染料 A : B l u e 6 3 （山本化成社製）…… 1 重量部  
顕色剤 B : 没食子酸プロピル …………… 1 重量部

可逆材 C	: プレグネノロン	..... 1 0 重量部
示温特性制御剤 D	: m-ターフェニル	..... 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2（大日本精化社製：5 重量部）に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

## 【 0 1 0 1 】

図 2 0 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0℃、2 0℃、3 0℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0℃では発色はほとんど進行せず、2 0、3 0℃では発色速度がかなり速かった。

## 【 0 1 0 2 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

ロイコ染料	: GN-2（山本化成社製）	..... 1 重量部
顕色剤	: 没食子酸プロピル	..... 1 重量部
可逆材	: プレグネノロン	..... 1 0 重量部
示温特性制御剤	: 無し	

上記示温材料をバインダー樹脂：スチレンメタクリル酸共重合体：メタクリル酸 1 0 %（5 重量部）に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

## 【 0 1 0 3 】

図 2 1 に、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0℃、2 0℃、3 0℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示した。この結果、環境温度 1 0℃、2 0℃では非常に緩やかに発色が進行し温度による違いが見られず、3 0℃ではやや発色速度が速まるが、示温特性制御剤を使用したときよりは発色速度が遅いことが確認された。

## 【 0 1 0 4 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

ロイコ染料 A	: Blue 6 3（山本化成社製）	..... 1 重量部
顕色剤 B	: 没食子酸プロピル	..... 1 重量部
可逆材 C	: プログネノロン	..... 1 0 重量部

示温特性制御剤 D : なし

この示温材料 4 をバインダー樹脂 : ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日精化社製 : 5 重量部) に分散し、図 2 に示すような温度管理部材 1 を作製した。

【 0 1 0 5 】

図 2 2 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0 ℃、2 0 ℃では緩やかに発色が進行し、温度による違いが見られず、3 0 ℃ではやや発色速度が速まるが、示温特性制御剤を使用したときよりは発色速度が遅かった。

【 0 1 0 6 】

< 比較例 3 >

ロイコ染料 A : B l u e 6 3 (山本化成社製) ..... 1 重量部  
 顕色剤 B : ビスフェノール S ..... 1 重量部  
 可逆材 C : プログネノロン ..... 1 0 重量部  
 示温特性制御剤 D : なし

この示温材料 4 をバインダー樹脂 : ポリウレタン系樹脂 5 0 2 2 (大日精化社製 : 5 重量部) に分散し、図 2 に示すような温度管理部材 1 を作製した。

【 0 1 0 7 】

図 2 3 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。1 0 ℃、2 0 ℃では緩やかに発色が進行し、温度による違いが見られず、3 0 ℃ではやや発色速度が速まるが、示温特性制御剤を使用したときよりは発色速度が遅かった。

【 0 1 0 8 】

< 比較例 4 >

ロイコ染料 : G N - 2 (山本化成社製) ..... 1 重量部  
 顕色剤 : 没食子酸プロピル ..... 1 重量部  
 可逆材 : プレグネノロン ..... 1 0 重量部  
 相分離制御剤 : 1 - ドコサノール ..... 5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂 : スチレンメタクリル酸共重合体 : メタクリル酸 1 0 % (5 重量部) に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1



を作製した。

# 【 0 1 0 9 】

図 2 4 は、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示すグラフである。この結果、環境温度 1 0 ℃、2 0 ℃では消色状態が保持され、3 0 ℃では緩やかに発色が進行していくことが確認された。また相分離制御剤を使用しない場合に比べて、発色の速度が大きく変化する温度（2 0 ～ 3 0 ℃の間）に違いが無いことが確認された。

# 【 0 1 1 0 】

## < 比較例 5 >

ロイコ染料	: GN-2 (山本化成社製) .....	1 重量部
顕色剤	: 没食子酸プロピル .....	1 重量部
可逆材	: プレグネノロン .....	1 0 重量部
相分離制御剤	: シクロドデカノール .....	5 重量部

上記示温材料をバインダー樹脂：スチレンメタクリル酸共重合体：メタクリル酸 1 0 %（5 重量部）に分散し、実施例 1 と同様に図 2 のような温度管理部材 1 を作製した。

# 【 0 1 1 1 】

図 2 5 に、消去後、その温度管理部材 1 を 1 0 ℃、2 0 ℃、3 0 ℃の環境下に放置した時の消去部分の発色濃度の経時変化を示した。この結果、環境温度 1 0 ℃では消色状態が保持され、2 0 ℃、3 0 ℃と温度により緩やかに発色が進行することが確認された。また相分離制御剤を使用しない場合に比べ発色濃度が薄いことが確認された。

# 【 0 1 1 2 】

比較例 1 ～ 4 の結果から、相分離制御剤を用いない場合と 1 - ドコサノールを用いた場合との発色速度が大きく変化する温度（反応温度）に違いはなかった。これは 1 - ドコサノールが融点近傍において相分離速度を変化させるため、1 - ドコサノールの融点である 7 2 ℃近傍が反応温度となり、3 0 ℃以下の温度環境では室温で固体の相分離剤により相分離制御剤を用いない組成系の反応温度を変

えることができないことが分かる。

# 【 0 1 1 3 】

次に、比較例 1 ～ 3 と比較例 5 との結果から、シクロドデカノールは消色時の特性が向上し、反応温度も 1 0 ～ 2 0 ℃ に変化していることが分かる。シクロドデカノールの融点は 7 7 ℃ であり、つまりシクロドデカノールは融点近傍で相分離速度を変化させていないことが分かる。このためシクロドデカノールは反応温度を変化させることに関しては、示温特性制御剤として使用可能であるが、相分離制御剤を用いない組成系に比べ、発色濃度が低いことが問題となり不適当である。この発色濃度の低下はシクロドデカノールが相分離後も顕色剤と相互作用が大きく、顕色剤とロイコ染料の相互作用を阻害するためである。

# 【 0 1 1 4 】

実施例 1 ～ 1 8 の示温特性制御剤は示温特性制御剤を用いない比較例 1、2、3 に比べ、消色時の特性が向上し、反応温度も 2 0 ℃ 以下に変えることができた。これら示温特性制御剤の融点は、p-ヒドロキシフェネチルアルコールが 9 1 ℃、2-ヒドロキシベンジルアルコールが 8 6 ℃、バニリルアルコールが 1 1 4 ℃、ピペロニルアルコールが 5 3 ℃、ベンゾインが 1 3 4 ℃、ベンズヒドロールが 6 7 ℃、トリフェニルメタノールが 1 6 3 ℃、ベンジル酸メチルが 7 4 ℃、DL-マンデル酸ベンジルが 9 5 ℃、ベンジルが 9 6 ℃、ベンゾインイソプロピルエーテルが 7 9 ℃、ベンジルフェニルケトンが 5 6 ℃、2-ベンゾイル安息香酸メチルが 5 3 ℃、ベンジル 2-ナフチルエーテルが 1 0 1 ℃、1-ベンジロキシ-2-メトキシ-4-4-(1-プロペニル)ベンゼンが 5 9 ℃、4-ベンゾイルビフェニールが 8 6 ℃、m-ターフェニルが 8 6 ℃ であり、シクロドデカノール同様、融点近傍で相分離速度を変化させていないことが分かる。このことから本発明の示温特性制御剤は示温特性制御剤の結晶質-非晶質転移または相分離状態-非相分離状態の変化により組成系の結晶質-非晶質転移または相分離状態-非相分離状態を変化させていることがわかる。また、本発明の示温特性制御剤を用いた示温部材は、温度に対する感度が非常に優れており、シクロドデカノールに比べても発色濃度が濃く、相分離制御剤を用いない組成系の発色濃度と同じか、それ以上の発色濃度を示す。これは、示温特性制御剤は、相分離後は顕色剤との

相互作用が弱く、ロイコ染料と顕色剤との相互作用を阻害しないことから、示温特性制御剤を用いない組成系の発色濃度と同等以上の濃度をもたらすからである。さらに、実施例 1～4 の示温特性制御剤は、フェノール系水酸基を有しており、これがロイコ染料と相互作用し発色に寄与していることから、示温特性制御剤を用いない組成系の発色濃度と同等以上の濃度が得られる。本実施例では示温特性制御材を単独で用いたが、必要に応じて複数の示温特性制御剤を混合しても構わない。

【 0 1 1 5 】

表 2 に、各実施例のサーマルヘッドによる初期化前の発色濃度と初期化後の 30℃環境下で発色が進行した後の飽和濃度 a と、飽和濃度を初期化前の発色濃度 b で割った戻り率% ( $a/b \times 100$ ) を示す。

【 0 1 1 6 】

【表 1】

実施例 比較例	初期濃度	戻り濃度	戻り率%
実施例1	1.46	1.38	95
実施例2	1.44	1.27	88
実施例3	1.44	1.34	93
実施例4	1.27	1.01	80
実施例5	1.45	1.35	93
実施例6	1.48	1.25	84
実施例7	1.11	0.99	89
実施例8	1.09	0.85	78
実施例9	1.17	0.95	81
実施例10	1.12	1.18	105
実施例11	1.55	1.23	79
実施例12	1.47	1.19	81
実施例13	0.89	0.77	87
実施例14	0.81	0.64	79
実施例15	1.22	1.11	91
実施例16	0.80	0.62	78
実施例17	1.20	1.13	94
実施例18	1.15	1.13	98
比較例1	1.47	1.19	81
比較例2	1.30	1.11	85
比較例3	1.57	1.33	85
比較例4	1.33	0.83	62
比較例5	1.12	0.75	67

## 【0 1 1 7】

示温特性制御剤Dを含有していない比較例1、2、3の戻り率は、それぞれ、81%、85%、85%である。飽和濃度が初期化前の発色濃度に達しないのは、サーマルヘッドによる熱および圧力（熱圧延）により示温部材4が初期化前に比べて膜厚等に変化が生ずるためである。このため、飽和濃度は100%にならず、測定環境、装置等の誤差を考えると、約20%前後が熱圧延の影響であると考えられ、飽和濃度は約80%前後である。このような示温特性制御剤Dを含有していない示温材料4の飽和濃度（相分離が完了した状態）がロイコ染料Aと顕

色剤 B との相互作用の定常状態で、示温特性制御材 D を含有した示温材料 4 においても戻り率が約 8 0 % 前後あれば、示温特性制御剤 D がロイコ染料 A と顕色剤 B との相互作用を阻害していないといえる。上記実施例 1 ～ 1 8 の戻り率は 7 8 % ～ 1 0 5 % であり、示温特性制御剤 D がロイコ染料 A と顕色剤 B との相互作用を阻害していない。これに対し、比較例 4 の 1 - ドコサノールは 3 0 ℃ の環境下では相分離が完了していないために戻り率が 6 2 % に留まっている。また、比較例 5 のシクロドデカノールは、相分離が完了しているにも拘らず、戻り率が 6 7 % と低く、シクロドデカノールがロイコ染料 A と顕色剤 B との相互作用を阻害しているといえる。

## 【 0 1 1 8 】

以上のことから、本発明の示温特性制御剤 D は、その融点に関係なく、示温特性制御剤 D の結晶質 - 非晶質転移または相分離状態 - 非相分離状態の変化により組成系の結晶化もしくは相分離を制御しており、なおかつ相分離後の発色濃度の戻り率が示温特性制御剤 D を含有しない組成系と同等以上で、相分離後に示温特性制御剤 D がロイコ染料 A と顕色剤 B との相互作用を阻害しない。

## 【 0 1 1 9 】

また、上記実施例では、発色濃度の戻り率により電子供与性化合物 A (ロイコ染料 A) と電子受容性化合物 B (顕色剤 B) との相互作用の評価を行なったが、これ以外の方法として、光透過率もしくは光吸収率等によっても同種の評価が可能である。例えば、透明 P E T 間に示温材料 4 を挟み込むことにより、光透過率もしくは光吸収率等の変化を測定することができ、この変化によって、電子供与性化合物 A と電子受容性化合物 B との相互作用を評価することが可能である。

## 【 0 1 2 0 】

このように、少なくとも電子供与性化合物 A と電子受容性化合物 B と組成系の一部または全部の可逆的な結晶質 - 非晶質転移、または 2 つの相分離状態もしくは相分離状態 - 非相分離状態の変化を発現させる可逆材 C とを含有する示温材料 4 において、室温で固体であり、電子受容性化合物 B または可逆材 C もしくは電子受容性化合物 B および可逆材 C と少なくともその一部が相溶する示温特性制御剤 D であって、示温特性制御剤 D の結晶質 - 非晶質転移または相分離状態 - 非相

分離状態の変化により組成系の結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態速度を変化させる示温特性制御剤Dを含有させた示温材料4では、特定温度で敏感になり、また消色時の反射率も向上できるのでS/N比を向上することができる。このように示温特性制御剤Dは溶解時にロイコ染料Aまたは顕色剤Bまたは可逆材Cと一部相溶し、管理温度では結晶状態が安定な材料であって、結晶－非結晶または相分離－非相分離により加熱急冷により顕色剤Bと可逆材Cとの相互作用を強め消色させ、設定温度以上において結晶または相分離して単独で結晶状態になり、ロイコ染料Aと顕色剤Bを会合させる。

## 【0121】

本実施の形態では、PET基材上にラベル化したものを用いたがこれに限るものではない。温度管理部材への応用は、熱転写リボンの形態、印刷インクで各基材に任意のパターンに印刷しても構わない。

## 【0122】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、室温で固体であり、電子受容性化合物または可逆材もしくは電子受容性化合物および可逆材と少なくともその一部が相溶し、示温特性制御剤の結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態の変化により組成系の結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態速度を変化させ、相分離後、電子供与性化合物と電子受容性化合物の相互作用を阻害しない示温材料を含有させたことで、室温以下の温度管理部材に利用する場合、マイクロカプセル等の特別な技術を用いることなく、バインダー樹脂等に容易に分散することが可能となり、安価な温度管理部材が提供できる。

## 【0123】

また、示温特性制御剤を用いない組成系に比べ発色濃度を同等以上にすることができ、消色時の特性も向上する。

## 【0124】

また、示温特性制御剤を用いない組成系に比べ、反応温度を低温側にシフトすることが可能になり、温度に対しても敏感で、ある程度の保存環境温度を特定することが可能である。

【 0 1 2 5 】

さらに、このようにして得られた温度管理部材は、消去時の反射率が向上することから、発色時の状況を機械的に読取った場合は  $S/N$  比が向上され、視認により確認する場合でも高温暴露時における発色を感知しやすくなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の一形態として、示温材料の熱的条件による状態の変化を示す模式図である。

【図 2】

実施例として用いた示温材料を有する温度管理部材の断面図である。

【図 3】

実施例 1 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 4】

実施例 2 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 5】

実施例 3 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 6】

実施例 4 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 7】

実施例 5 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 8】

実施例 6 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 9】

実施例 7 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 0】

実施例 8 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 1】

実施例 9 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 2】

実施例 1 0 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 3】

実施例 1 1 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 4】

実施例 1 2 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 5】

実施例 1 3 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 6】

実施例 1 4 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 7】

実施例 1 5 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 8】

実施例 1 6 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 1 9】

実施例 1 7 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 2 0】

実施例 1 8 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 2 1】

比較例 1 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 2 2】

比較例 2 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 2 3】

比較例 3 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 2 4】

比較例 4 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【図 2 5】

比較例 5 における管理時間と発色濃度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

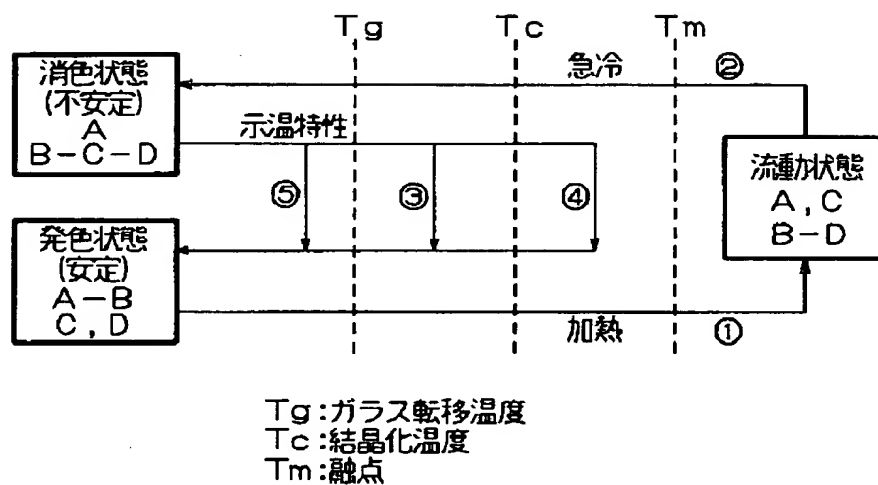
A      電子供与性化合物（ロイコ染料）



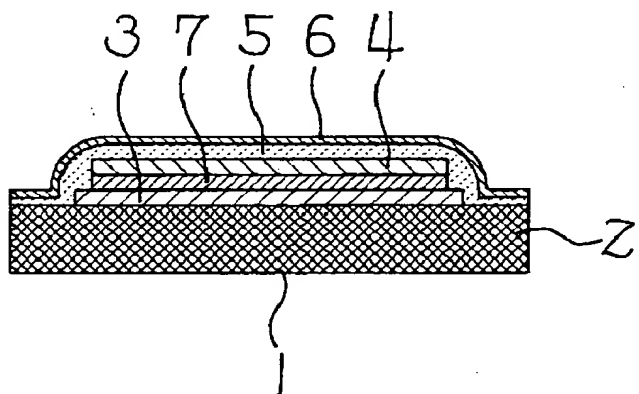
- B 電子受容性化合物（顕色剤）
- C 可逆材
- D 示温特性制御剤

【書類名】 図面

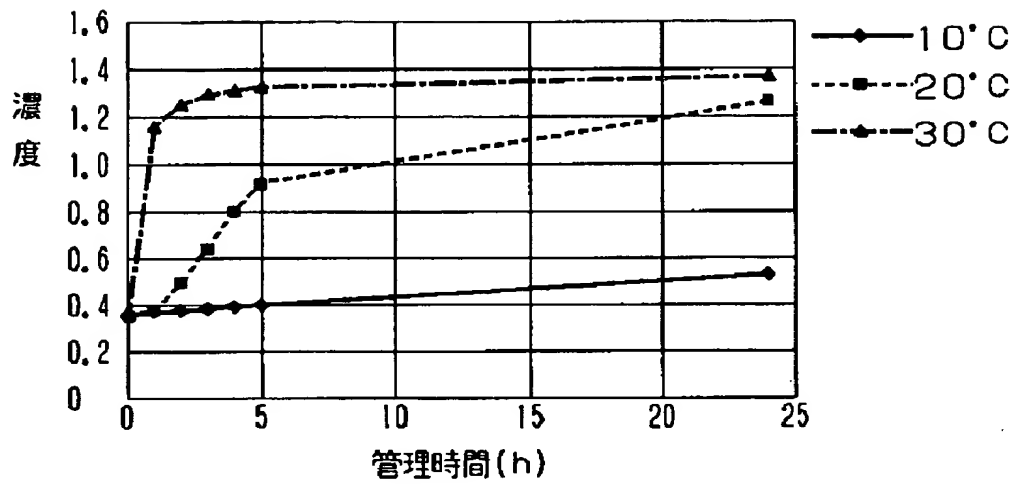
【図 1】



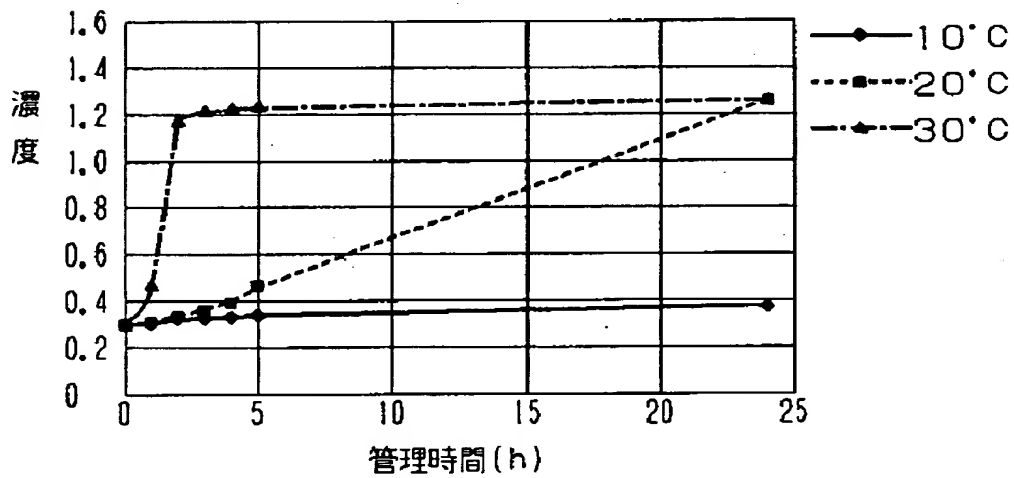
【図 2】



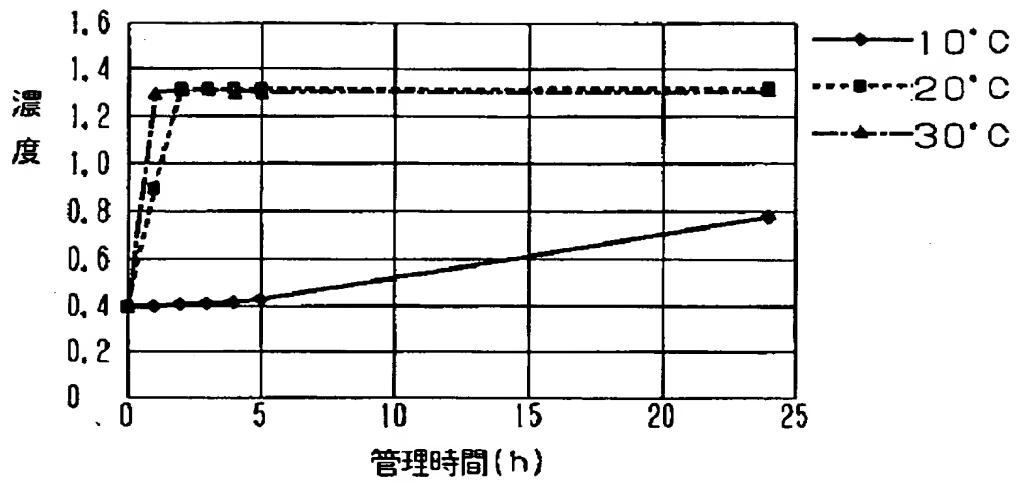
【図 3】



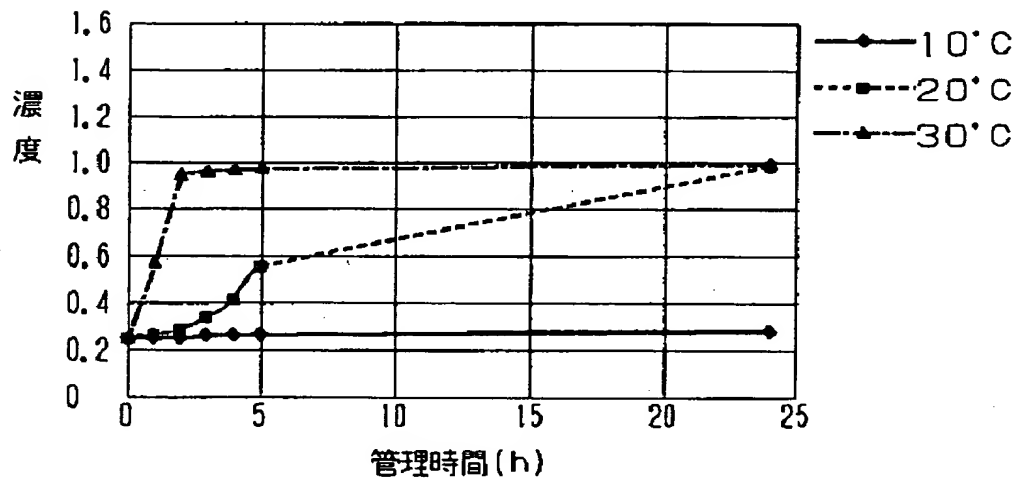
【図 4】



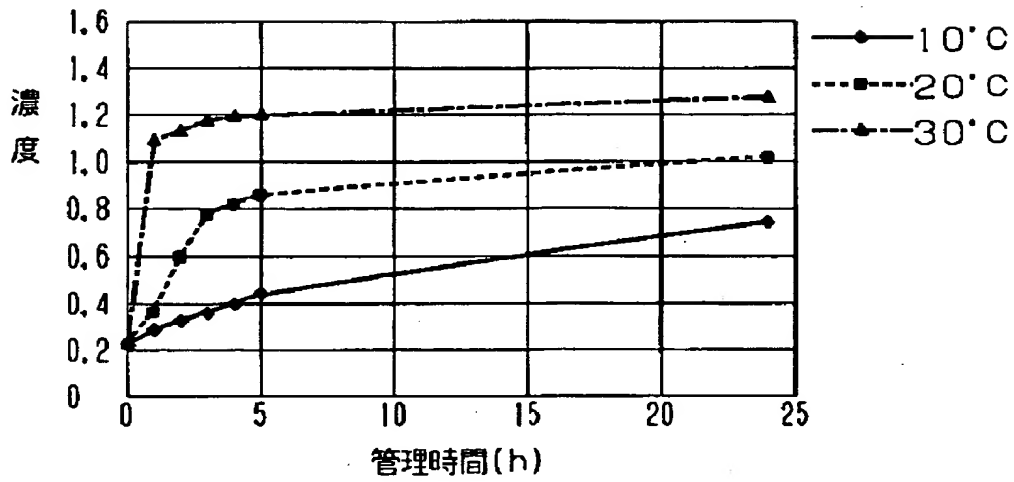
【図 5】



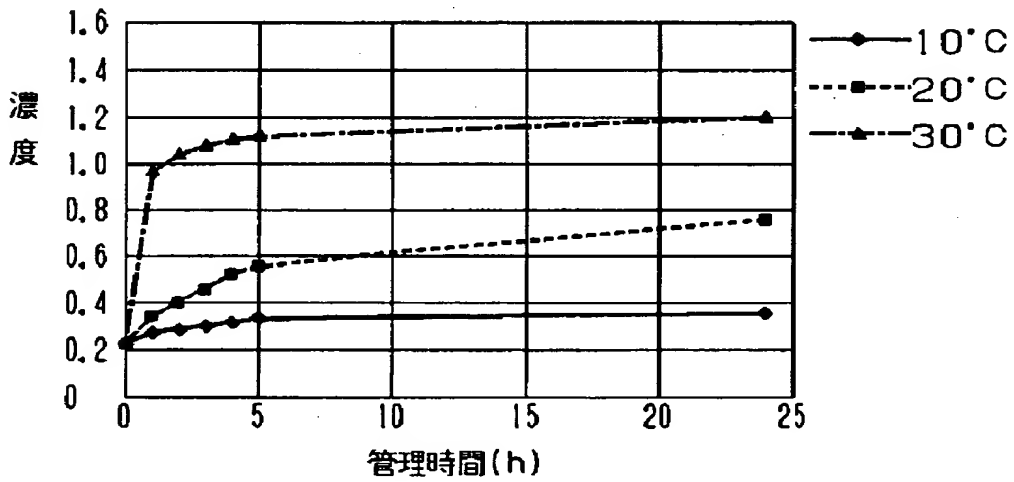
【図 6】



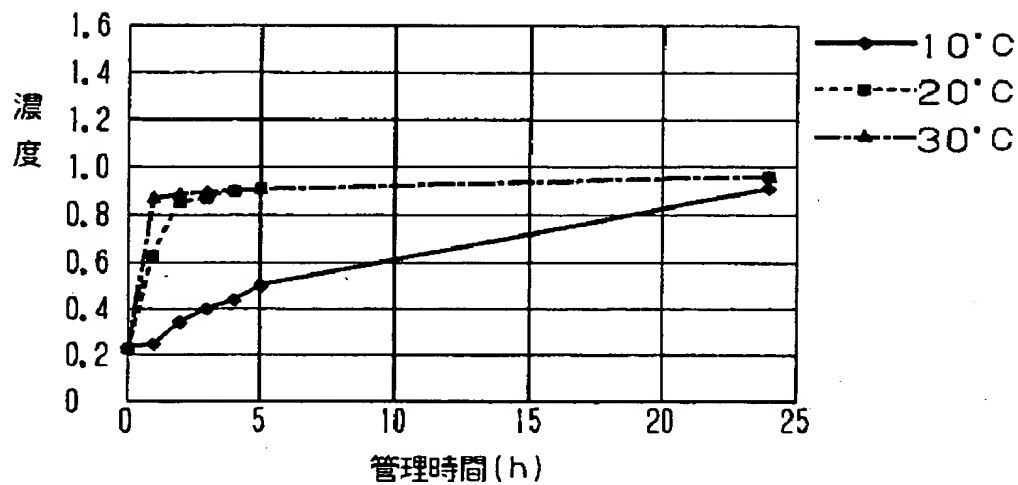
【図 7】



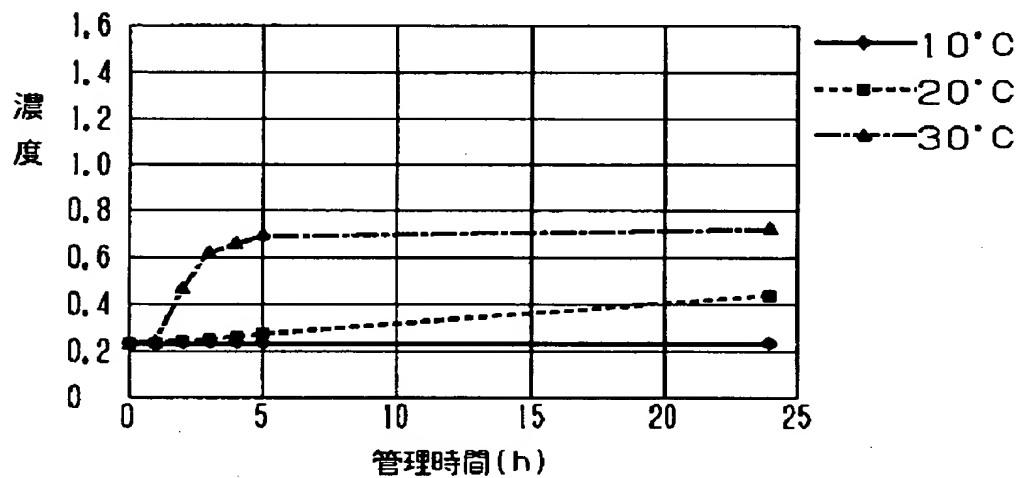
【図 8】



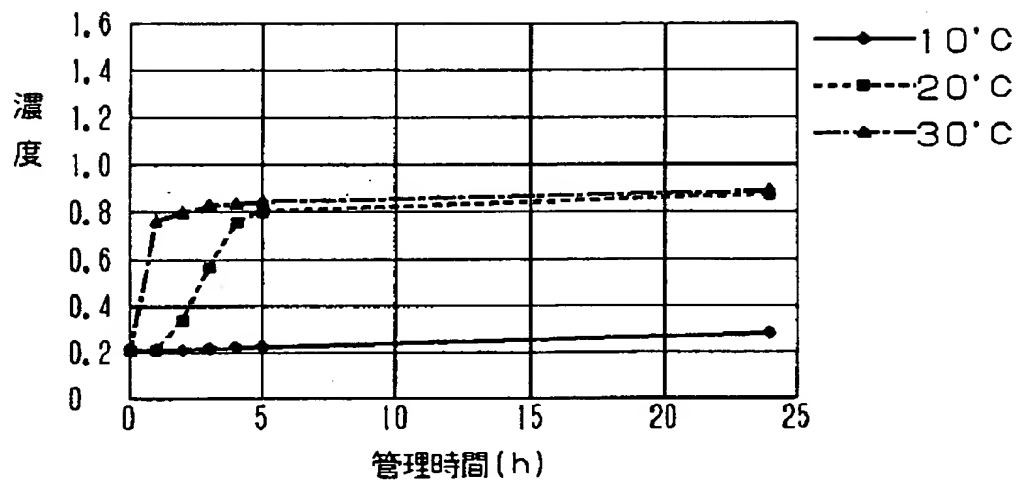
【図 9】



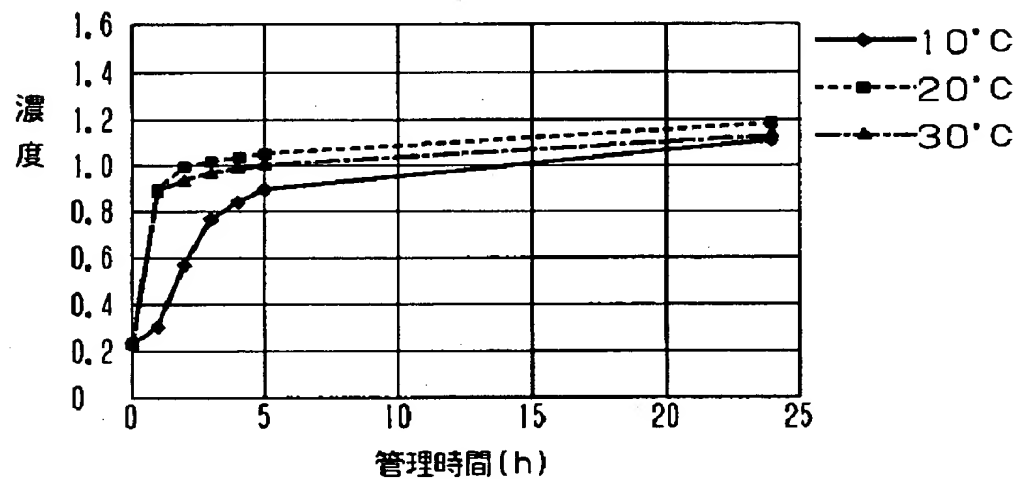
【図 10】



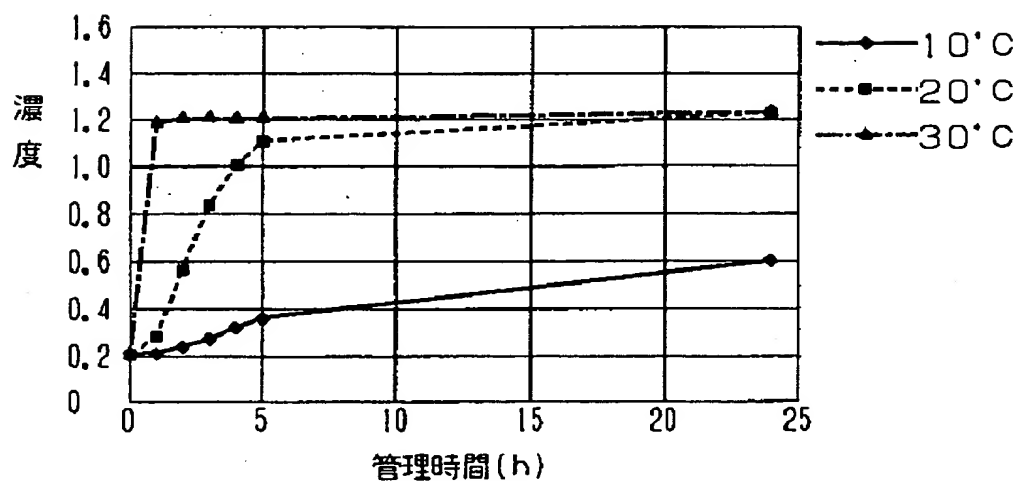
【図 1 1】



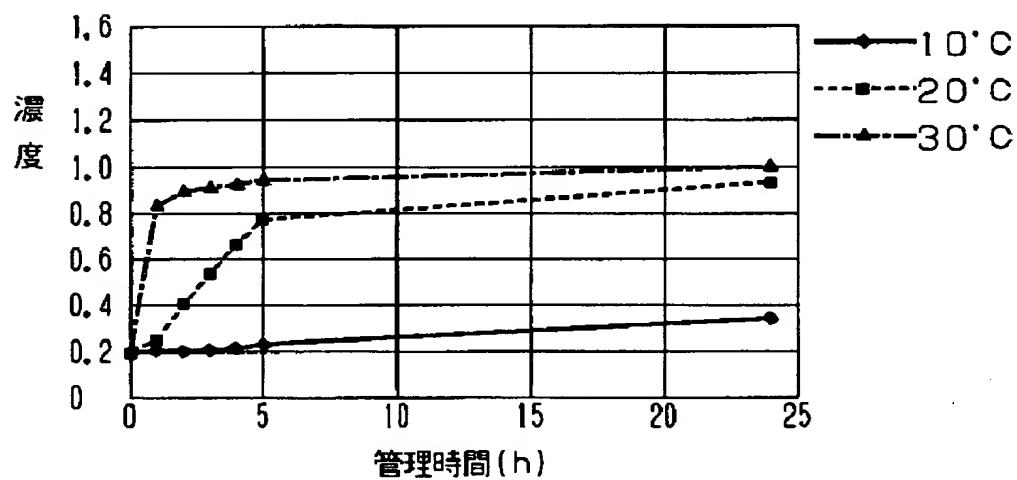
【図 1 2】



【図 1 3】

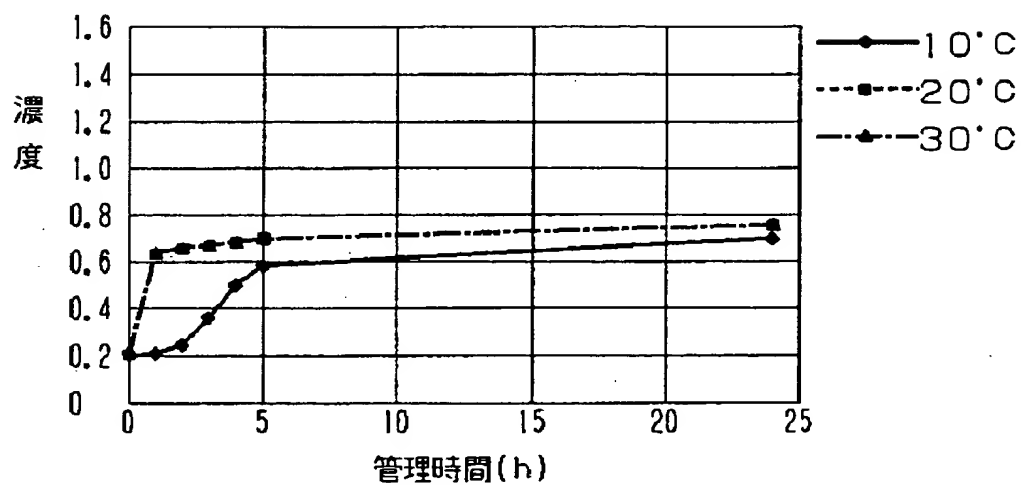


【図 1 4】

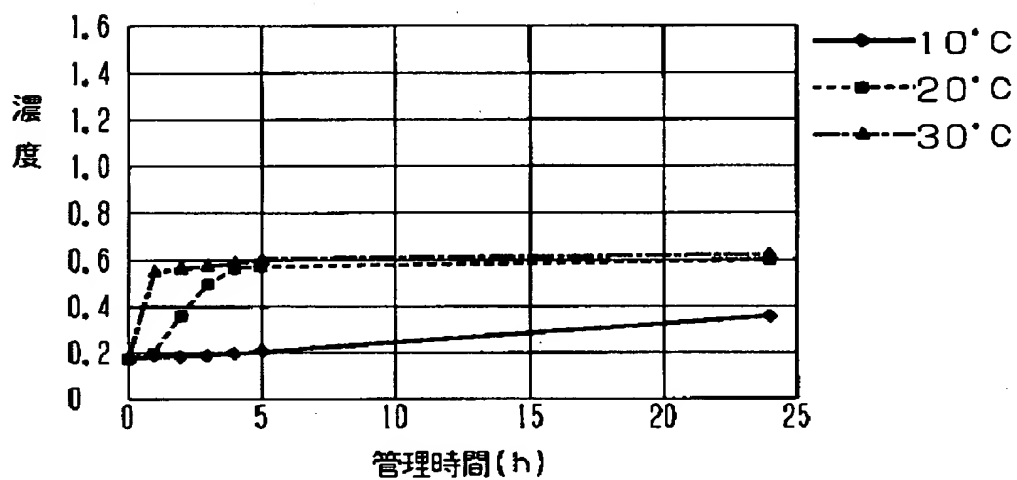




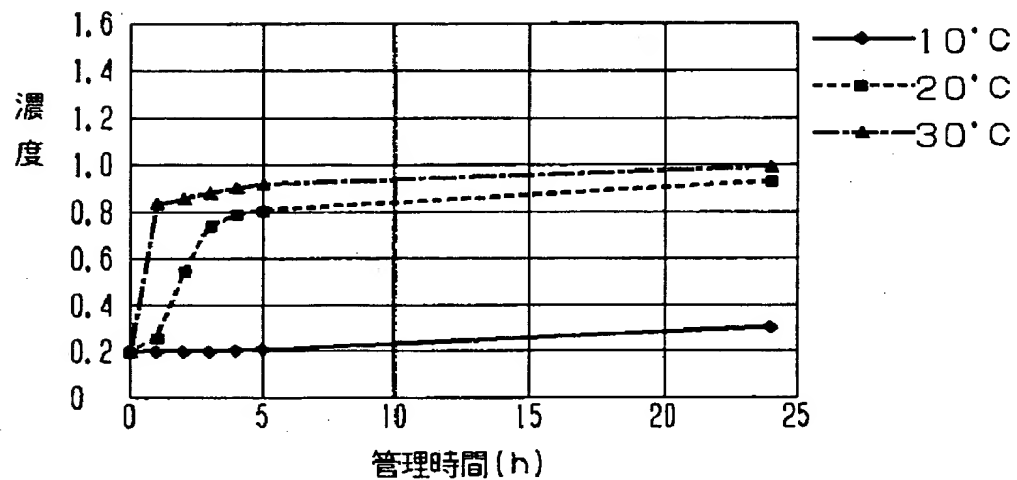
【図 1 5】



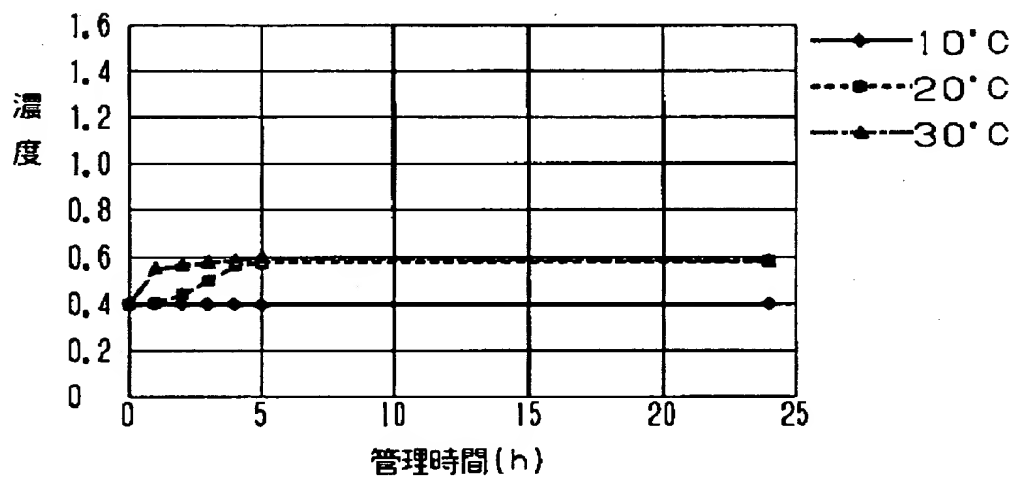
【図 1 6】



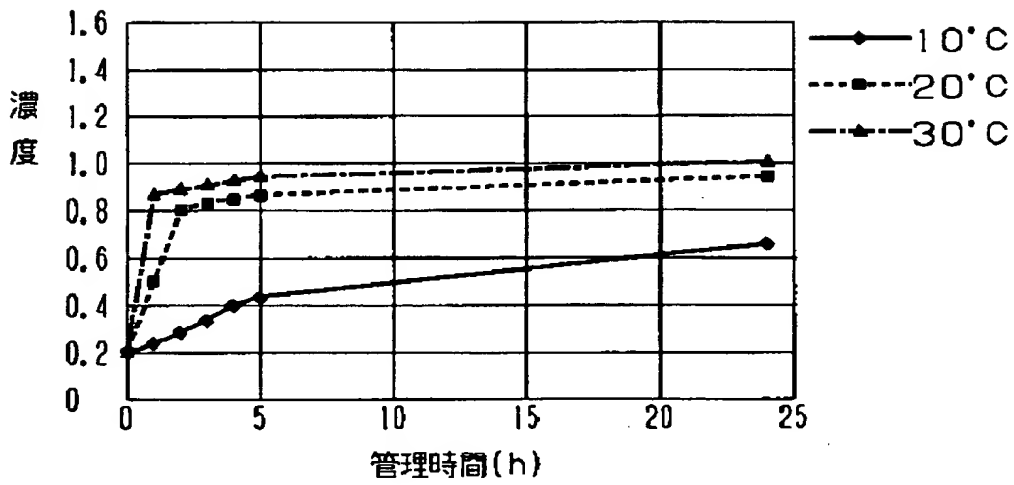
【図 17】



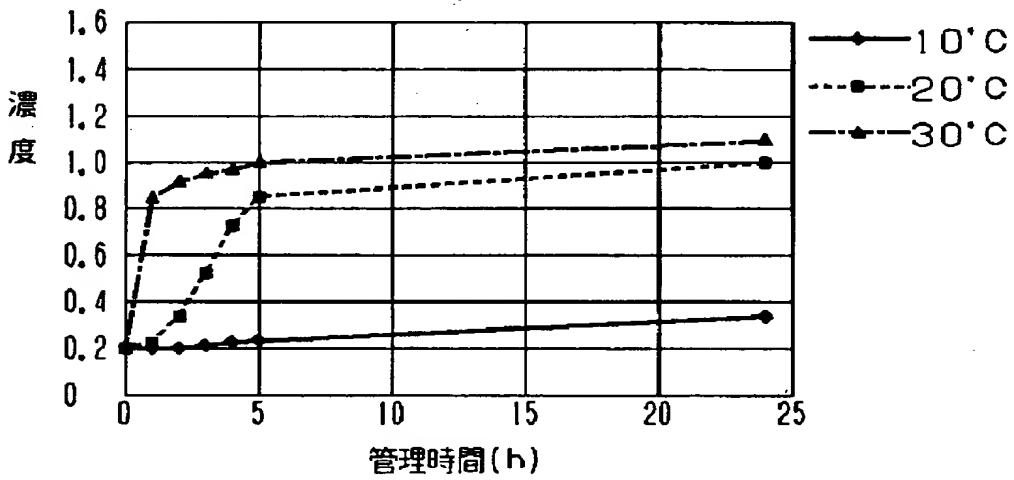
【図 18】



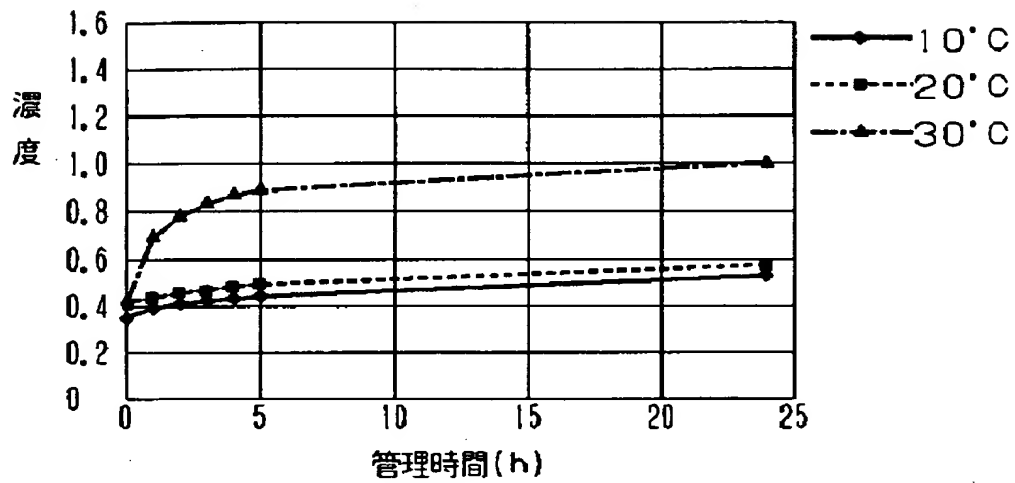
【図 1 9】



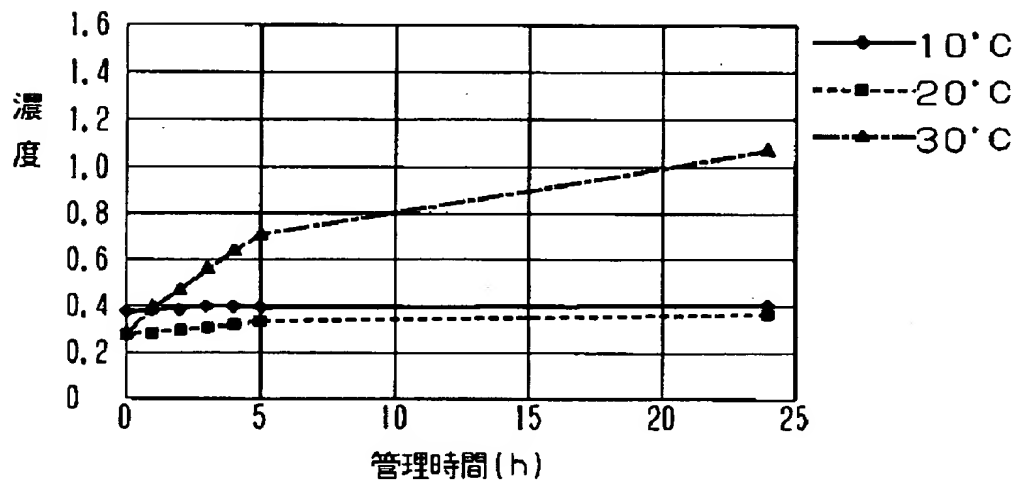
【図 2 0】



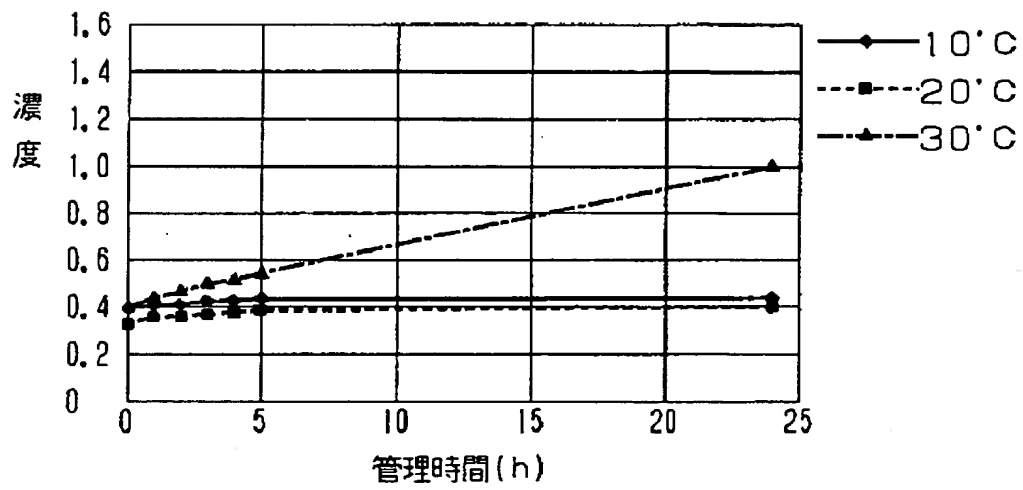
【図 2 1】



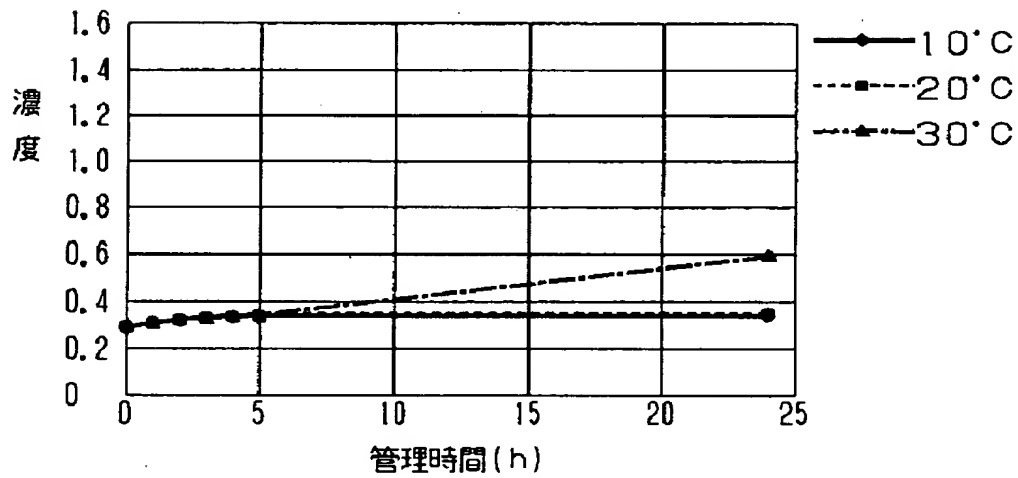
【図 2 2】



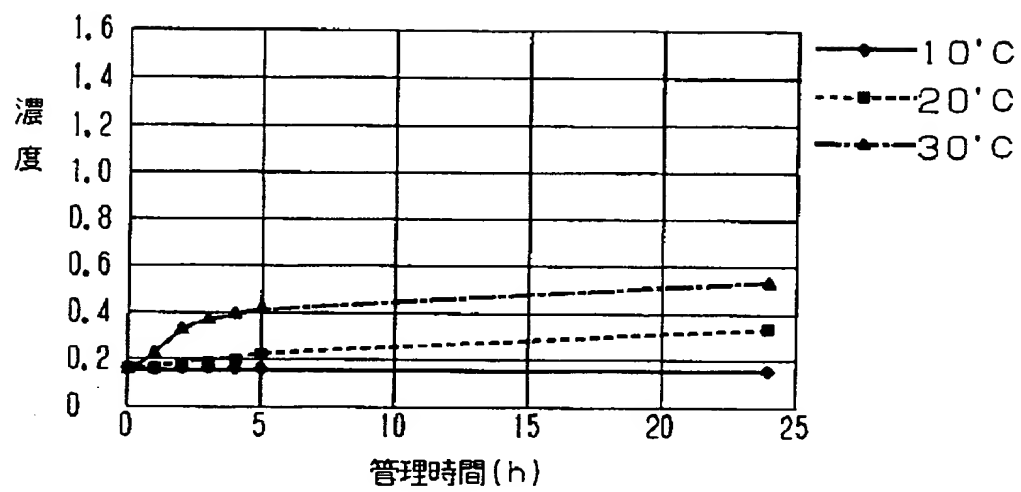
【図 2 3】



【図 2 4】



【図 2 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 室温以下の環境下でも各種の不都合を生じさせることなく温度管理機能を果たし得る示温材料を得る。

【解決手段】 少なくとも電子供与性化合物 A と電子受容性化合物 B と組成系の一部または全部の可逆的な結晶質－非晶質転移等を発現させる可逆材 C とを含有する示温材料に、室温で固体であり、電子受容性化合物 B または可逆材 C もしくは電子受容性化合物 B および可逆材 C に対して少なくともその一部が相溶する示温特性制御剤 D を含有させる。示温特性制御剤 D としては、結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態の変化により組成系の結晶質－非晶質転移または相分離状態－非相分離状態速度を変化させ、相分離後、電子供与性化合物 A と電子受容性化合物 B との相互作用を阻害しない材料が用いられる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003562]

1. 変更年月日	1999年 1月14日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区神田錦町1丁目1番地
氏 名	東芝テック株式会社